



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŞKANLIĞI**

**2202 BİLİM OLİMPİYATLARI PROGRAMI
KİMYA - İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

2021

09 Ocak 2022 Pazar, 9.30-13.30

ADAYIN ADI SOYADI :

SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:

- Sorular zorluk sırasında DEĞİLDİR. Dolayısıyla yanıtlamaya geçmeden önce bütün soruları gözden geçirmeniz önerilir.
- Sınavda bilimsel hesap makinesi kullanabilirsiniz. Ancak bilgisayar özellikli, programlanabilir, hafıza kartlı vb. hesap makinalarının kullanılması yasaktır. Buna ilave olarak sınavda hesap makinesi dışında herhangi bir yardımcı materyal ya da karalama kağıdı kullanılması yasaktır. Soru kitapçığındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Sınav süresince görevlilerle konuşulması ve soru sorulması, öğrencilerin birbirlerinden kalem, silgi vb. şeyler istemeleri yasaktır.
- Bu sınavda sorulan soruların üçüncü kişiler tarafından kullanılması sonucunda doğacak olan hukuki sorunlardan TÜBİTAK ve Olimpiyat Komitesi sorumlu tutulamaz. Olimpiyat Komitesi, bu tip durumlarda sorular ile ilgili görüş bildirmek zorunda değildir.
- Sınav sırasında kopya çeken, çekmeye teşebbüs eden ve kopya verenlerin kimlikleri sınav tutanağına yazılacak ve bu kişilerin sınavları geçersiz sayılacaktır. Görevliler kopya çekmeye veya vermeye kalkışanları uyarmak zorunda değildir, sorumluluk size aittir.
- Sınav başladıktan sonraki ilk yarım saat içinde sınav salonundan ayrılmak yasaktır.
- Sınav süresince resimli bir kimlik belgesini masanızın üzerinde bulundurunuz.
- Sınav salonundan ayrılmadan önce cevap kağıdınızı ve soru kitapçığını görevlilere teslim etmeyi unutmayınız.
- Sorulardaki, soru şıklarından bazıları zor, bazıları kolay olabilir. Bu yüzden sorunun tamamını okuyarak, bir soruyu tamamen cevapsız bırakmak yerine, bir sorunun belirli kısımlarını çözmeniz faydanıza olabilir.
- Her soruyu ait olduğu cevap kağıdına çözünüz. Cevap kağıdının arka yüzünü de ait olduğu soru çözümü için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir sorunun cevap kağıdı üzerinde veya arka yüzünde çözmeyiniz. *Her ek kağıt kullanımı için 1000 puan üzerinden -5 ceza puanı uygulanır.*
- Soru çözümlerini cevap kağıdı üzerine yazmanız gerekmektedir. Soru kitapçığı üzerinde yapılan çözümler geçerli değildir ve puanlandırılmayacaktır.
- Sorular 1000 üzerinden puanlandırılmış olup, sınav sonuçları 100 puanlık sisteme dönüştürülerek ilan edilecektir.
- Adaylar İkinci Aşama Sınavı sınav sorularına itirazlarını, soru ve soru çözümlerinin yayınlanmasından itibaren 24 saat içerisinde dilekçeyle BİDEB'e ve/veya Komite Başkanlarına yapabilirler.

Başarılar Dileriz

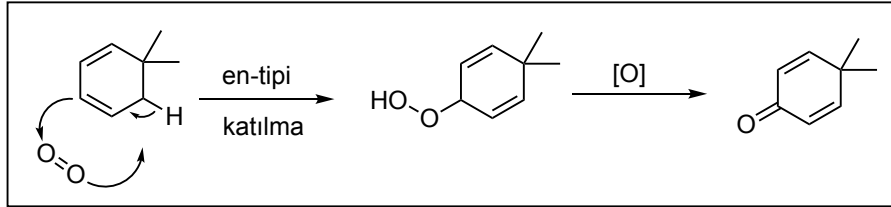
1. Organik Kimya 1 (AD) (180p)

Absinthin, *pelin* bitkisinden doğal olarak üretilen bir triterpenoid laktondur ve önemli biyolojik aktiviteye sahiptir. Kompleks yapıya sahip bu molekülün total sentezi, başka bir doğal ürün olan ve geçmişte yaygın olarak parazit solucanlarını yok etmek için ilaç olarak kullanılan santonin üzerinden yapılabilmektedir. Bu soru santonin aşamasına kadar olan kademelerden oluşmaktadır (Orijinal literatürdeki bazı adımlar, muadil reaktifler ile modifiye edilerek daha basit hale getirilmiştir).

a) Tepkime adımlarında boş bırakılan **A-L** moleküllerinin yapısını ve **H-I** kademesinde, başka bir kapta hazırlanarak tepkime ortamında eklenen **Nü** yapısını çiziniz. (Her bir doğru cevap 6, toplam 78p).

İpuçları

Santonin oluşumundaki son kademe, aşağıda gösterildiği gibi *en-tipi katılma* tepkimesi ve daha sonra oluşan hidroperoksitin ketona oksidasyonu üzerinden yürümektedir.



b) Bileşik **2**'den **J**'nin oluşumu aşaması tipik bir alkilasyon tepkimesi iken, bu aşamada yan ürün olarak $C_{16}H_{22}O_3$ kapalı formülüne sahip **M** ürünü de oluşmaktadır. **M** ürünü sulu NaOH ile karıştırılıp oluşan tuz ısıtıldığında $C_{13}H_{18}O$ kapalı formülüne sahip **N**'ye dönüşmektedir. **L** ve **N** yapılarını çiziniz. (Her bir doğru cevap 8, toplam 16p).

c) Toprağın Kokusu

Özellikle kurak havalardan sonra yağın yağmurun toprakla ilk buluşması sırasında çok hafif olarak hissedilen toprak kokusunu çoğumuz tecrübe etmişizdir. Havaya yayılan bu kokunun ana kaynaklarından biri doğal bir ürün olan S molekülüdür. Bu molekülün total sentezi aşağıdaki şemada verilmiştir. Eksik kademelerdeki O-S yapılarını çiziniz. (Her bir doğru cevap 8, toplam 32p)

İpuçları:

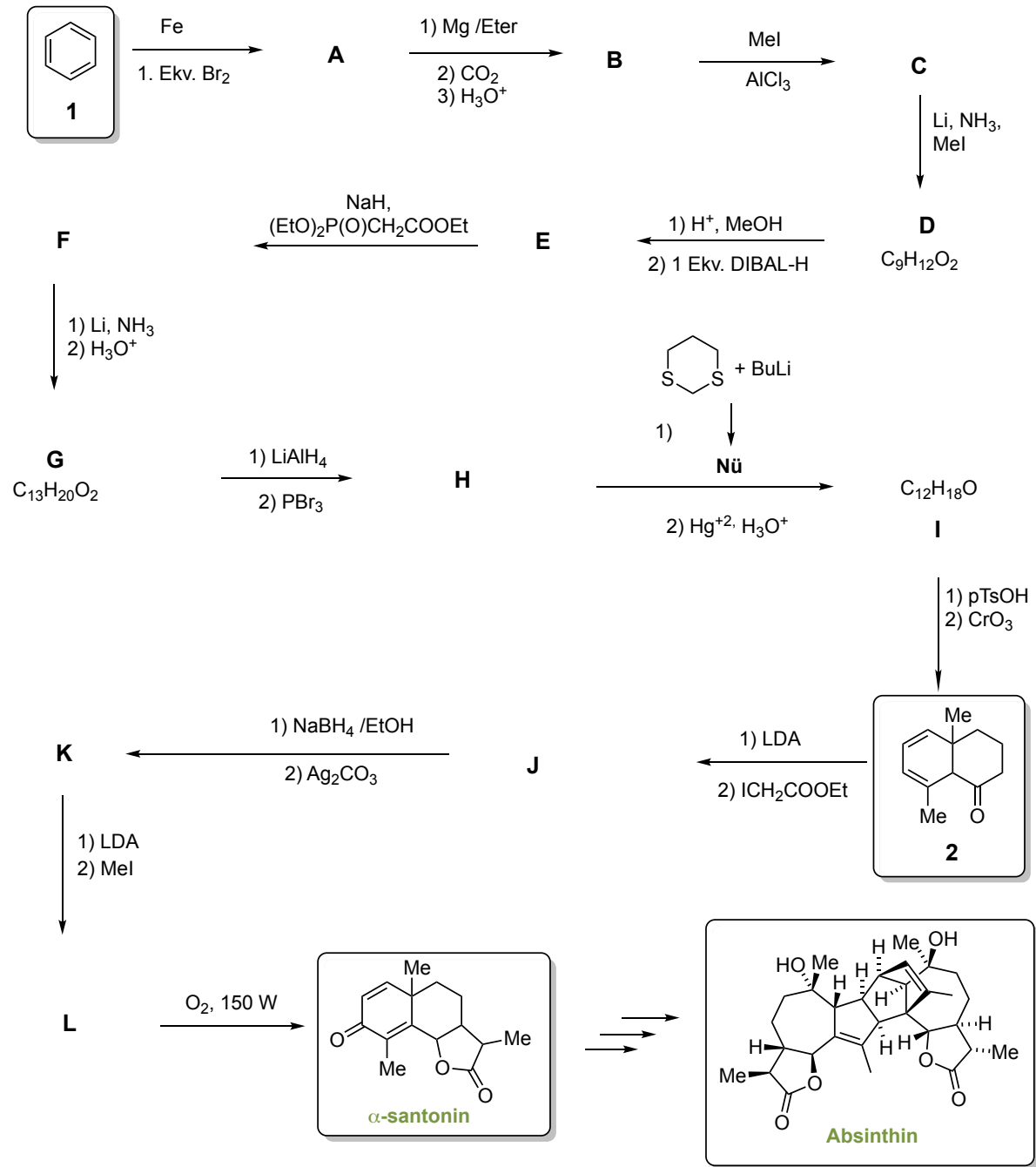
- Halkalaşma tepkimesinin, kuvvetli ve hacimli baz kullanılmasına rağmen, termodinamik açıdan kararlı enolat üzerinden yürümektedir.
- O ve S iki tane altılı halkalı, P ve R üç halkalı bir moleküldür.
- S tersiyer bir monoalkoldür.
- O - P dönüşümü, H_2O_2 , KOH eşliğinde de etkin şekilde yürümektedir.
- S yapısında iki metil grubu vardır -

d) C_4H_4 kapalı formülüne sahip bir hidrokarbona (T) 1ekv. HBr katılınca $C_4H_5^+Br^-$ kapalı formülüne sahip kararlı bir iyon (U) oluşuyor. T ve U yapılarını yazınız. **(Her bir doğru cevap 7, toplam 14p).**

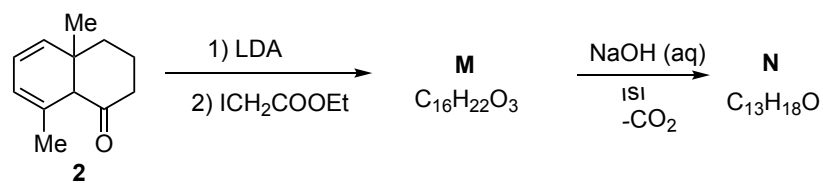
e) C_9H_{12} kapalı formülüne sahip bir hidrokarbonun (V), bir radikal başlatıcı (RB) eşliğinde CCl_4 içerisinde 1 Ekv NBS ile tepkimesi sonucu tek bir ürün oluşurken, bu molekülün karanlıkta polar bir çözücü içinde 1 Ekv NBS ile tepkimesi sonucu yine tek bir ürün oluşuyor. Aynı kapalı formüle sahip W ve Y molekülünün her iki şart altındaki tepkimesi sonucu ise her bir tepkimeden 2 farklı ürün oluşuyor. Aynı kapalı formüle sahip Z ve Q moleküllerinin bir radikal başlatıcı eşliğinde CCl_4 içerisinde 1 Ekv NBS ile tepkimesi sonucu tek bir ürün oluşurken, bu moleküllerin karanlıkta polar bir çözücü içinde 1 Ekv NBS ile tepkimesi sonucu, biri eser miktarda olmak üzere üç ürün oluşuyor. V, W, Y, Z ve Q yapılarını çiziniz. **(Her bir doğru cevap 8, toplam 40p).**

(Sırasıyla, tepkime şemaları)

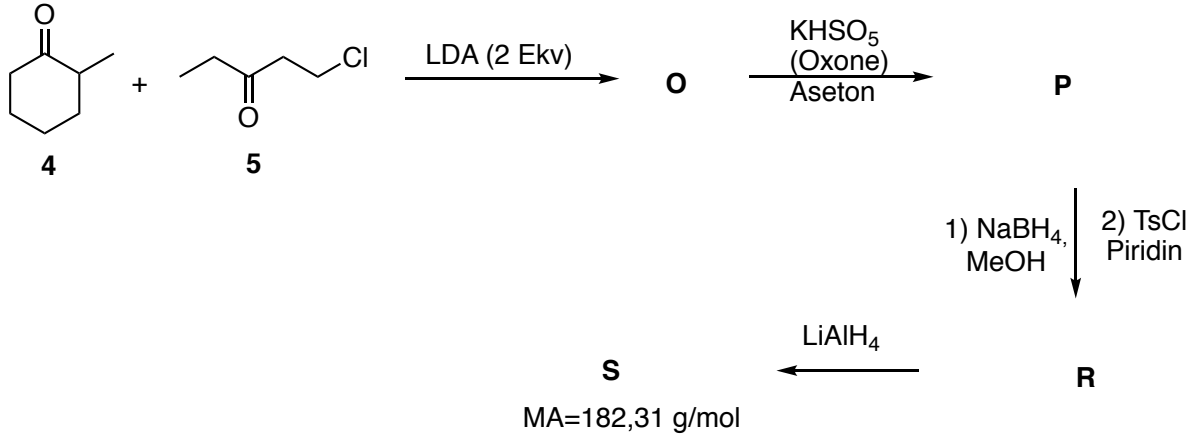
a)



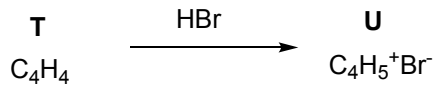
b)



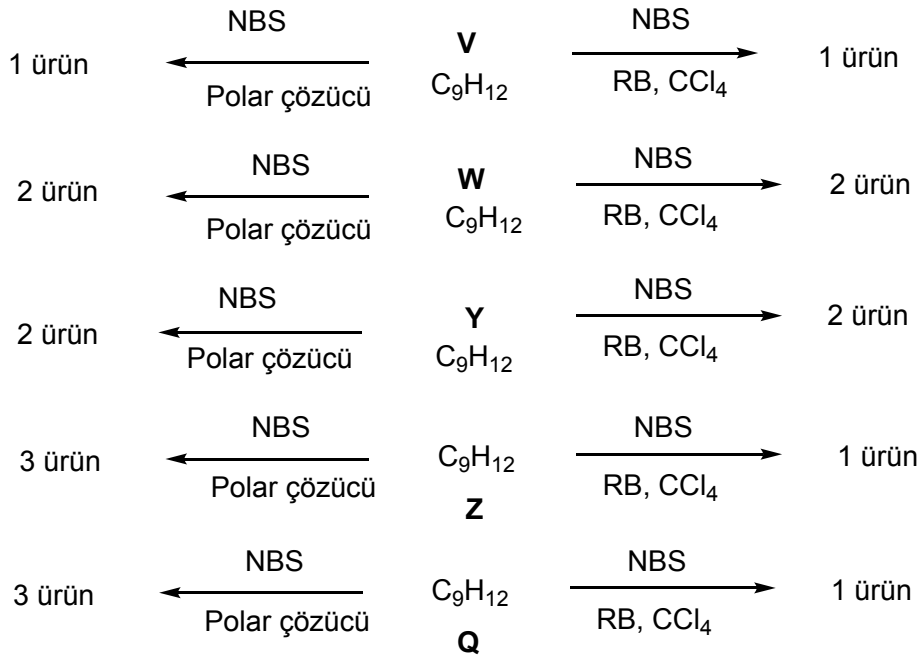
c)



d)

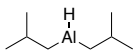


e)



Organik Kimya I sorusunda geçen kısaltmalar:

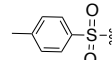
DIBAL-H



LDA



Ts =



Ms =



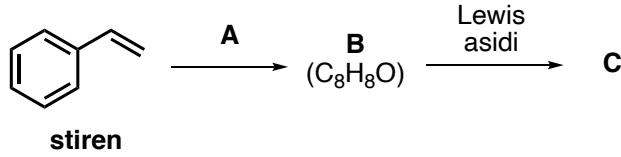
NBS=



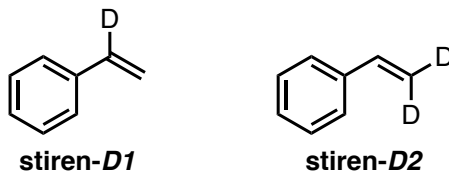
2. Organik Kimya 2 (YET) (140p)

İçinde oksijen bulunan ve üç-üyelı halkasal yapıya sahip olan epoksitler, organik kimyanın sentetik açıdan en faydalı fonksiyonel gruplarından birisini oluşturmaktadır. Aşağıdaki şemada gösterildiği üzere stiren bileşiği, **A** ile tepkimeye sokulduğunda epoksit yapısına sahip **B** bileşiği elde ediliyor. Bunun ardından, **B** bileşiği $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ veya $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (skandiyum triflorometansülfonat) benzeri bir Lewis asidi ile muamele edildiğinde izomerleşerek **C** bileşiğini oluşturuyor.

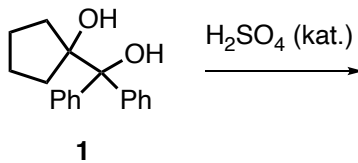
Fonksiyonel grup testi: Gümüş nitratin sulu bir çözeltisine sodyum hidroksitin sulu çözeltisi ekleniyor ve bir katı oluşuyor. Bu karışıma sulu amonyak çözeltisi ekleniyor ve katının tamamen çözünmesi sağlanıyor. Bu çözelti ile **C** bileşiği muamele edilince bir gümüş aynasının oluştuğu gözleniyor.



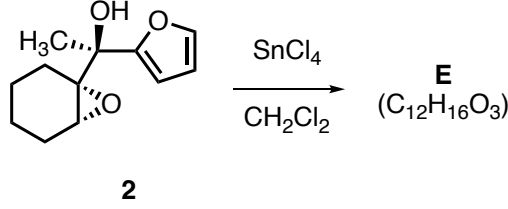
- Yukarıda verilen bilgiler ışığında **A**, **B** ve **C** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (12 puan)
- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ Lewis asidi eşliğinde, **B** bileşiğinin **C** ürününe dönüşümünün ayrıntılı mekanizmasını elektronların hareketini gösteren kavisli okları kullanarak yazınız. (12 puan)
- Yukarıda açıklanan “*Fonksiyonel grup testi*” deneyinde yer alan tüm tepkimelerin denkleşmiş tepkime denklemlerini yazınız. (12 puan)
- Yukarıda **B**’den **C**’ye dönüşüm için önerdiğiniz mekanizmayı göz önüne alarak, stiren bileşiği yerine başlangıç maddesi olarak, iki farklı tepkimede, döteryum içeren stiren türevleri olan **stiren-D1** ve **stiren-D2** bileşiklerinin kullanılması durumunda, **C** bileşiği yerine elde edeceğiniz ürünlerin yapılarını çiziniz. (12 puan)
 Not: “D” döteryum izotopunun sembolü olarak kullanılmıştır.



- Bazı 1,2-diollerin asidik ortamda *pinakol yeniden düzenlenmesi* adı verilen bir tepkime verdiği bilinmektedir. Aşağıdaki şemada gösterilen **1** numaralı diol bileşiğinin katalitik miktardaki H_2SO_4 ile olan tepkimesi sonucu oluşabilecek $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ molekül formülüne sahip bütün bileşiklerin yapılarını çiziniz. Bu bileşiklerden hangisinin ana ürün olacağını gösteriniz. (18 puan)



Pinakol yeniden düzenlenmesinin epoksit grubunu içeren başka bir versiyonu *semi-pinakol* (*yarı-pinakol*) *yeniden düzenlenmesi* olarak adlandırılmaktadır. Aşağıda gösterilen şemada **2** bileşiği, SnCl_4 Lewis asidi ile muamele edildiğinde, bu tür bir yeniden düzenlenmeye uğrayarak **E** bileşiğini oluşturmaktadır

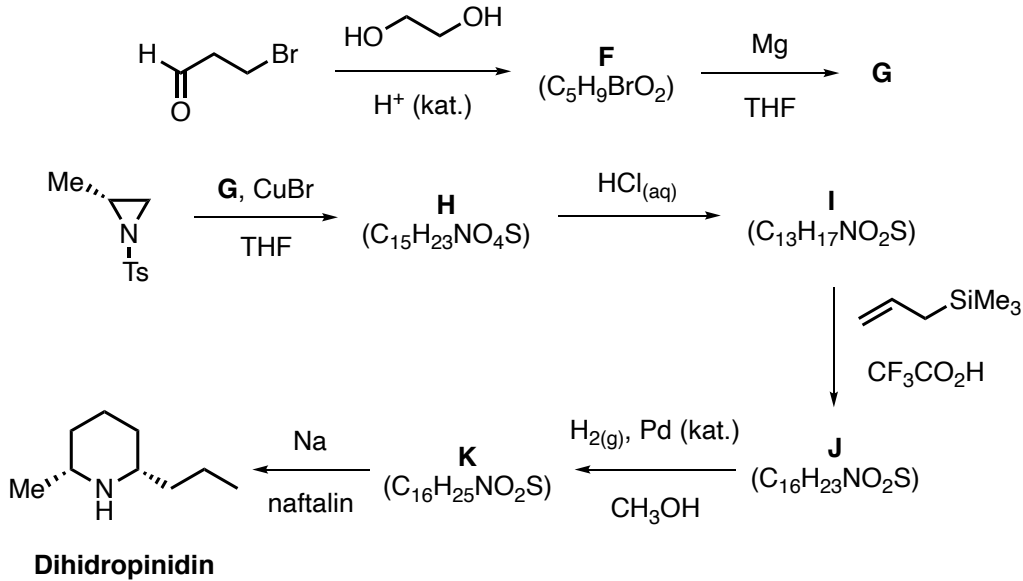


f) **2** bileşiğinde var olan tüm kiralite merkezlerinin (asimetrik karbon merkezlerinin) konfigürasyonlarını (*R* veya *S*) Cahn-Ingold-Prelog kurallarını kullanarak **belirleyiniz**. (18 puan)

g) Yukarıda verilen bilgiler ışığında **E** bileşiğinin yapısını stereokimyasını da göz önüne alarak **çiziniz**. (16 puan)

Organik sentez açısından oldukça faydalı bir başka fonksiyonel grup ise oksijen yerine bir adet azot içeren ve üç üyeli-halkaya sahip aziridinlerdir. Aşağıdaki şemada dihidropinidin adı verilen doğal ürünün sentezini görüyorsunuz.

kat. = katalitik miktarda; THF: tetrahidrofur



h) Yukarıda verilen bilgiler ışığında, **F-K** bileşiklerinin yapılarını, stereokimyalarını da göz önüne alarak **çiziniz**. (40 puan)

3. Anorganik Kimya 1 (ÖM) (120p)

a) Co(II) karbonat ve sulu amonyum klorürün hava oksidasyonu, $4\text{NH}_3:\text{Co}$ oranına sahip pembe bir kompleks klorür tuzu verir (**İpucu:** *oluşan kompleks altılı koordinasyona sahiptir ve klorür sadece tuz oluşumunu sağlar!*). Bu tuzun çözeltisine HCl eklendiğinde, hızla bir gaz çıkışı gözlenir ve çözelti, ısıtıldığında yavaşça menekşe rengine döner (**İpucu:** *Gaz çıkışı bir asit-baz tepkimesi yolu ile gerçekleşir ve başlangıç kompleksinin izomerliği korunur!*). Menekşe çözeltinin çözücüsünün tamamen buharlaşması sonucu $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ kompleks tuzu elde edilir. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ kompleks tuzu derişik HCl içerisinde ısıtıldığında, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ bileşimine sahip yeşil renkli bir kompleks tuz izole edilir. Verilen bu bilgiler ve ipuçları ışığı altında aşağıdaki soruları yanıtlayınız.

i) Co(II) karbonattan nihai yeşil renkli $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ kompleks tuzunun oluşumu kapsayan süreçte meydana gelen tüm dönüşümler için eşitlenmiş tepkime denklemlerini **yazınız. (36 puan)**

ii) Her bir basamakta oluşan kompleks tuzları **adlandırınız**, geometrilerini **çiziniz** ve her birinde kobaltın yükünü **hesaplayınız. (36 puan)**

iii) Her bir basamakta oluşan kompleks bileşiklerin olası stereoizomerlerini **çiziniz** ve kiral olan varsa **belirtiniz. (18 puan)**

b) Temel halde yarı dolu orbitalden daha fazla elektrona ve üç eşleşmemiş elektrona sahip bir birinci sıra geçiş metal iyonu ile okzalat ligandını kullanarak oluşturacağınız kiral koordinasyon bileşiği için aşağıdaki soruları cevaplayınız.

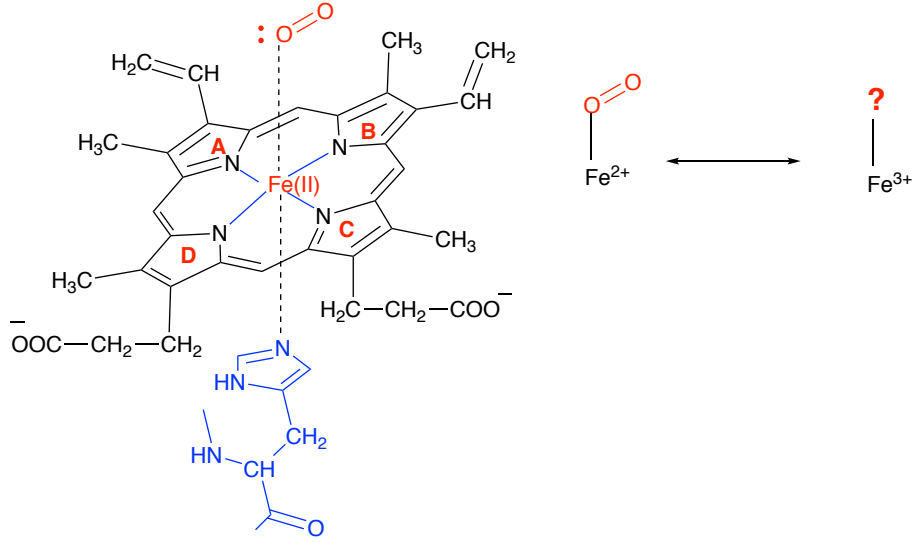
i) Bileşiğin kapalı formülünü ve ismini yazınız **(7 puan)**

ii) Kompleksinizdeki metal atomunun yükünü, koordinasyon sayısını ve d elektron konfigürasyonunu yazınız **(11 puan)**

iii) Molekül geometrisini çizerek enantiomerlerini gösteriniz. (**Not:** Yapınız bu bileşiğin kiral yapısını göstermelidir). **(12 puan)**

4. Anorganik Kimya (ÜÖÖ) (120p)

Şekilde görülen Hemoglobin, bir oligometaloproteindir. Eritrosit içinde bulunan hemoglobinin görevi, İnsan vücudunda solunum organlarına dolan havadaki O_2 'ni yakalayıp dokulara oksijen taşımak ve dokularda biriken karbondioksiti solunum organlarına iletmektir. Akciğerlerden kana geçen O_2 , alyuvarlardaki hemoglobinle birleşerek oksihemoglobini oluşturur. Daha sonra hemoglobinden ayrılarak hücrelere geçer. Hemoglobin içindeki demir atomlarının yükseltgenme basamağı +2 dir. Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} iyonuna dönüşmesi hemoglobinin oksijen taşıma kapasitesini azaltır. Bu yüzden demire bağlı oksijenin türü ve kapasitesi önemlidir.



- a) O_2 , O_2^- , O_2^+ türlerinin molekül orbital enerji diyagramlarını (MOT) çiziniz. (10 puan)
- b) Molekül orbitallerinin sembollerini O_2 molekülünün enerji diyagramı üzerinde (sigma, pi v.s. gibi) gösteriniz. (10 puan)
- c) bağ sayılarını karşılaştırınız (10 puan)
- d) bağ enerjilerini karşılaştırınız. (5 puan)
- e) bağ uzunluklarını karşılaştırınız. (5 puan)
- f) SOMO orbitalinin sembolü nedir? (5 puan)
- g) Türlerin manyetik özelliklerini yazınız. Spin çokluklarını $(2S+1)$ belirtiniz. (10 puan)
- h) Hemoglobindeki demir yükseltgendiğinde oksijen molekülü hangi formuna (şekildeki ?) dönüşmesini beklersiniz, neden? (10 puan)
- i) O_2 molekülünün Li, Na ve K ile oksitlerinin tepkimelerini ve isimlerini yazınız. (10 puan)
- j) Oluşan oksit türlerindeki farklılığı nasıl izah edersiniz? (10 puan)
- k) Yukarıdaki IA grubu oksitlerinden hangisi Hem- Fe^{3+} kompleksindeki oksijen türü ile benzerlik gösterir? (10 puan)
- l) Oksijen elementinin allotropu olan ozon gazının Lewis yapılarını çiziniz ve formal yüklerini gösteriniz. Ozon molekülünde bağ uzunlarını mukayese ediniz. (10 puan)
- m) Ozon molekülünün VSEPR gösterimi ve geometrisi nedir? (10 puan)
- n) Ozon molekülündeki merkez atomun hibritini bulunuz. (5 puan)

5. Analitik Kimya-1 (YD) (100p)**Arsenik Türlendirmesi (Arsenic Speciation)**

Kimyasal türlendirme, bir elementin bir sistemdeki kimyasal türleri arasındaki dağılımını ifade eder. Kimyasal toksisiteyi, biyoyararlanımı, çevresel etkisi ve türlerin taşınımını anlamak için kritik öneme sahiptir. Örneğin Arseniğin 100'den fazla türü olup klinik ve çevre örneklerinde bulunan temel As türlerinden bazıları Arsenöz asit/arsenit, Arsenikasit/arsenat, dimetilsarsinoz asit (DMA) ve arsenik betain (Aβ)'dir. İnorganik arsenik türlerinden As(III), A(V)'den daha toksik olduğundan toplam As yerine Arsenik türlendirmesi oldukça önem arz etmektedir. Asidik türleri H_3AsO_3 için $pK_{a1} = 9.22$; $pK_{a2} = 12.10$; $pK_{a3} = 13.40$ ve H_3AsO_4 için ise $pK_{a1} = 2.22$; $pK_{a2} = 6.96$; $pK_{a3} = 11.50$ değerlerini almaktadır.

a) Eşit hacim ve derişimde ayrı kaplardaki H_3AsO_3 ve H_3AsO_4 seyreltik çözeltilerinin eş derişimde seyreltik NaOH ile titre edildiğini düşünelim. Her iki tür için nasıl bir titrasyon eğrisi beklenirdi, ayrı ayrı titrasyon eğrilerini çizerek gösteriniz. (Titrasyon eğrileri tahmini olarak K_a değerlerini dikkate alarak çiziniz).

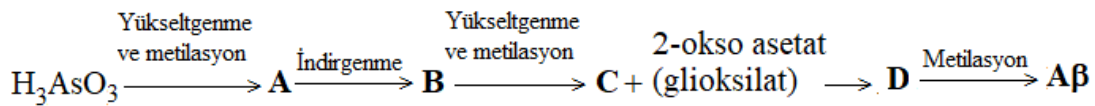
(10 puan)

b) Eş derişimde (0.20 M) H_3AsO_4 ve H_3AsO_3 çözeltilerinin eşit hacimleri karıştırılıyor. Bu çözeltinin pH'ını hesaplayınız. **(12.5 puan)**

c) 100 mL 0.07 M H_3AsO_4 ve 200 mL 0.02 M Na_2HAsO_4 çözeltileri karıştırılıyor.

Bu karışımın pH'ını hesaplayınız. **(15 puan)**

d) Aβ sentezi için aşağıdaki yol kullanılıyor. Oluşan A, B, C, D ve Aβ bileşiklerinin açık yapısını çiziniz. Aradaki türleri (A, B, C ve D) adlandırınız. İpucu: Aβ Zwitter iyon yapısındadır. **(15 puan)**



Eser düzeyde inorganik arsenik türlerinden As(V) ve As(III)'ün tayini için atomik spektroskopik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu iki tür spektrofotometrik olarak da tayin edilebilmektedir. Örneğin molibden mavisi yönteminde As(V)'in amonyum molibdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) ile oluşturduğu renkli kompleksin 880 nm'deki absorbandsı izlenerek tayini gerçekleştirilmektedir. Aynı tepkimeyi As(III) vermezken fosfat aynı tepkimeyi vererek As(V)'e girişim yapmaktadır. Bu bilgiler

doğrultusunda, As(V), As(III) ve fosfat içerdiği bilinen bir su örneği 10'ar mL'lik üç eşit kısma ayrılıyor. I. örneğe 1 mL KMnO_4 (yükseltgen), II. örneğe 1 mL tiyoüre (indirgen) ve III örneğe 1 mL saf su ilave ediliyor. Daha sonra 1 mL amonyum molibdat renk reaktifi ile birlikte 1 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Mo için indirgeyici reaktif olarak) ilave edilerek 25 mL'ye saf suyla tamamlanıyor. 30 dk sonunda her birinin 1cm'lik küvet kullanılarak ölçülen absorbans değerleri $A_I=0.400$ $A_{II}=0.112$ ve $A_{III}= 0.266$ 'dır.

e) 880 nm dalga boylu ışının enerjisini kJ/mol olarak hesaplayınız. **(10 puan)**

f) 1cm'lik küvette 880 nm'de 749.2 $\mu\text{g/L}$ As(V) ve 309.7 $\mu\text{g/L}$ P(V) için ölçülen yüzde geçirgenlik değerleri sırasıyla %64.27 ve %59.70'dir. Her biri için molar soğurma katsayısı (ϵ) değerlerini hesaplayınız. **(12.5 puan)**

g) Toplam As, As(V), As(III) ve P(V) türlerinin absorbansını verecek eşitlikler türetiniz. Eşitlikler A_I , A_{II} ve A_{III} değerlerini içerecek şekilde türetilmelidir. **(10 puan)**

h) Toplam Arsenikle birlikte her bir türün örnekteki derişimini $\mu\text{g/L}$ olarak bulunuz. 6. soruda ϵ değerlerini bulamadıysanız $\epsilon(\text{As}^V) = 20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $\epsilon(\text{P}^V) = 24000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değerlerini kullanınız. **(15 puan)**

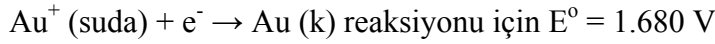
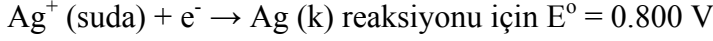
6. Analitik Kimya-2 (İŞ) (100 puan)

(a) Fotoğraf filmleri, genellikle gümüş halojenür (AgCl , AgBr ya da AgI) kristalleri içeren jelatin matriksin ince bir polyester üzerine kaplanmasıyla elde edilmektedir. Bir kenarı 2.0 cm olan kare şeklindeki bir fotoğraf filmi %5'lik $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinde ıslatılarak filmdeki gümüş iyodür, $\text{Na}_3(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)$ ürününü verecek şekilde çözülüyor. Filmin uzaklaştırılıp yıkanmasından sonra, çözelti, iyodürü IO_3^- 'a yükseltgemek ve aşırı tiyosülfat iyonunu sülfata dönüştürmek için, fazlaca Br_2 ile muamele ediliyor. Bromun fazlasını uzaklaştırmak için çözelti kaynatılıyor. Daha sonradan çözeltiye fazlaca iyodür ekleniyor. Açığa çıkan iyot, 12.6 mL 0.035 M tiyosülfat ile titre ediliyor.

(i) Yöntemde yer alan reaksiyonları yazınız **(12 puan)**. Filmin 1 cm^2 'sindeki AgI 'ü mg olarak hesaplayınız **(8 puan)**.

(ii) Açığa çıkan $\text{Na}_3(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2)$ 'tan sementasyon prosesiyle metalik gümüş elde edilebilmektedir. Buna göre proses kapsamında metalik magnezyum yükseltgenirken, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 'taki gümüş iyonu da metalik gümüşe indirgenmektedir. Prosesteeki reaksiyonu yazınız **(3 puan)**

- (b) Kullanılmış bir radyografik film, yapısındaki metalik gümüşün geri kazanımı için konsantre nitrik asit çözeltisi ile muamele edilerek gümüş nitrat çözeltisi elde ediliyor. Daha sonra bu çözeltiden 0.100 M'lık bir çözelti hazırlanıyor ve bu çözeltiye bir gümüş elektrot daldırılıyor. Bu çözelti ile altın bir elektrot içeren 0.100 M AuCl çözeltisi, tuz köprüsü ve iletken bir tel ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal bir hücre elde ediliyor.



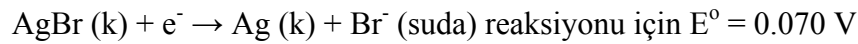
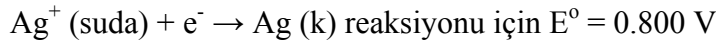
- (i) 25°C'de bu hücrenin potansiyelini bulunuz (6 puan)

- (ii) Elektrokimyasal hücrenin bir müddet sonra 25°C'de potansiyeli 0.824 V olarak ölçülüyor. Bu esnada AuCl konsantrasyonu kaç M olur? (18 puan)

- (c) Gümüş karbonat ve gümüş bromür, organik kirleticilerin ışık altında bozundurularak giderilmesinde kullanılan başlıca katalizörlerdendir. Na_2CO_3 , AgNO_3 ve setil trimetil amonyum bromürün uygun bir şekilde reaksiyona sokulmasıyla gümüş karbonat ve gümüş bromür elde edilebilir.

- (i) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (\text{az çözünen } \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ tuzunun doymuş çözeltisi}) || \text{Ag}^+ (0.1 \text{ M}) | \text{Ag}$ şeklinde bir elektrokimyasal hücre tasarlanmış ve 25°C'de bu hücrenin potansiyeli 0.1538 V olarak ölçülmüştür. Ag_2CO_3 tuzunun çözünürlük çarpımı ($K_{\text{çç}}$) bulunuz (18 puan)

- (ii) Aşağıdaki bilgilerden yararlanarak AgBr 'ün $K_{\text{çç}}$ 'sini bulunuz (10 puan).

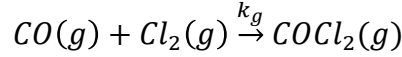


- (d) Yapılan bir çalışmada renksiz AgNO_3 çözeltisinden bitkisel kökenli indirgenlerle elde edilen gümüş nanopartiküllerinin kolloidal çözeltisi, önemli bir çevresel kirletici olan cıva(II) iyonlarının nicel analizinde sensör olarak kullanılmıştır. Çalışmanın temeli, gümüş nanopartikülleriyle cıva(II) iyonları arasındaki kuvvetli etkileşime dayanmaktadır. Çalışmada, gümüş nanopartiküllerinin kolloidal çözeltisinin 420 nm'de verdiği absorbansın (A_1), söz konusu çözeltiye cıva(II) eklendiğinde azaldığı (A_2) görülmüştür. Buna göre eklenen cıva(II) iyonları konsantrasyonu 1 μM 'dan 100 μM 'a artırıldığında A_1 - A_2 farkının doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. A_1 - A_2

farkı ile söz konusu konsantrasyon aralığı arasındaki doğrusal denklemin de $y = 0.0108x + 0.0099$ olduğu belirlenmiştir.

- (i) Gümüş nanopartikülleri çözeltisine belli bir konsantrasyondaki cıva(II) iyonları eklendiğinde absorbansın başlangıca göre yarı yarıya düşerek 1.05'e gerilediği görülmüştür. Eklenen cıva(II) iyonları kaç μM 'dır? (9 puan)
- (ii) Gümüş nanopartikülleriyle cıva(II) iyonları arasında nasıl bir etkileşim olabilir? (8 puan).
- (iii) Gümüş nanopartikülleri çözeltisi, ayrı ayrı Na^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile muamele edildiğinde absorbans değişmemektedir. Cıva(II) haricindeki iyonlarla gümüş nanopartiküllerinin etkileşime girmemesinin sebebi ne olabilir? (8 puan)

7. Fizikokimya-1 (SK) (120p)



Karbon monoksit (CO) ve klor (Cl_2) gazlarının tepkimeye girmesi ile oluşan fosgen (COCl_2) gazı oldukça zehirli bir gaz olup organik sentezde kullanılmaktadır.

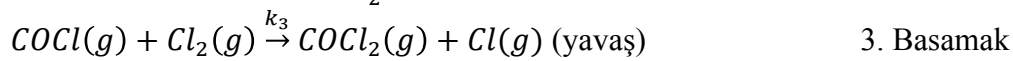
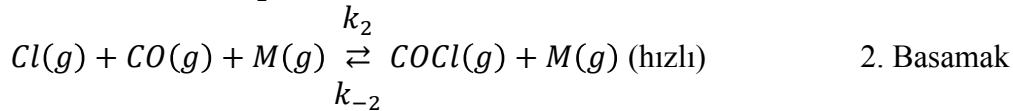
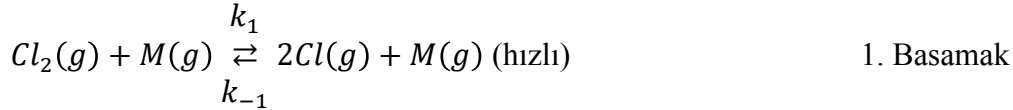
a. (18 puan) COCl_2 'nin başlangıç oluşma hızına ait data aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. 298 K'de elde edilen tepkime başlangıç hızları.

Deney	$[\text{CO}]$ (M)	$[\text{Cl}_2]$ (M)	Başlangıç hızı (M.s^{-1})
1	0.25	0.40	0.696
2	0.25	0.80	1.97
3	0.50	0.80	3.94

Bu tepkimenin hız yasasını tablodaki bilgileri kullanarak belirleyiniz. Görünen hız sabiti (k_g) değerini belirleyiniz.

- b. (24 puan) Aşağıdaki önerilen mekanizmanın a şıkkındaki deneysel datadan elde edilen hız yasası ile uyumlu olduğunu gösterin. Görünen reaksiyon hız sabiti k_g 'nin k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} ve k_3 cinsinden ifadesini bulun. Burada M(g) reaksiyon ortamındaki çarpışma partnerini ifade etmektedir.



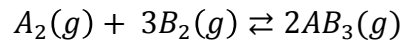
- c. (22 puan) $CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{k_g} COCl_2(g)$ tepkimesi laboratuvarında çalışılmış ve aşağıdaki kinetik data elde edilmiştir. Tepkimenin E_a eşik enerjisini verilenleri kullanarak hesaplayınız. Ekte verilen kareli kağıttan gerekiyorsa kullanılabilir.

T (298 K)	k_g
298	11.0
310	11.13
320	11.28
330	11.41
340	11.48
350	11.6

- d. (12 puan) $CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{k_g} COCl_2(g)$ tepkimesinin standart koşuldaki entalpisini hesaplayın. Standart koşuldaki oluşma entalpileri: $\Delta H_f^\circ(CO(g)) = -110.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ(COCl_2(g)) = -217.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- e. (14 puan) $COCl_2$ 'nin zehirli olmasının sebebi 298K'de kısmen parçalanabiliyor olmasıdır. Tersinir ($COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$) tepkimesinin denge sabiti 298 K'de $K_c = 0.08$ olarak bulunmuştur. $COCl_2$ 'nin denge derişiminin 0.1 M olduğu durumda, CO ve Cl_2 'nin denge derişimleri nedir?
- f. (12 puan) e şıkkındaki verileri kullanarak tepkimenin Gibbs enerjisini (ΔG_r°) hesaplayınız.
- g. (18 puan) $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ tepkimesinin 350 K'deki K_p denge sabitini hesaplayınız. ΔH_r° sıcaklıktan bağımsızdır.

8. Fizikokimya-2 (CÜ) (120p)

A, B, X ve Y, 4 farklı elementi temsil eden kısaltmalardır. 10 litrelik **sabit hacimli** bir kapta 25 °C'de gerçekleşen;



Reaksiyonu için 25 °C'de **standart iç enerji** ve **standart entropi** değişimi;

$$\Delta U^\circ = -30.3847 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -107.025 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

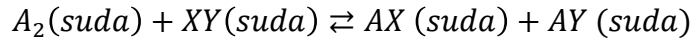
Olarak verilmiştir. 25 °C’de $A_2(g)$, $B_2(g)$ ve $AB_3(g)$ için $C_{v,m}$ değerleri sırasıyla 20.8055 J/mol K, 20.3855 J/mol K ve 26.7455 J/mol K olarak ölçülmüştür. ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklık ile değişebileceğini, reaksiyon için $\Delta C_{v,m}$ değerinin sıcaklık ile değişmediğini ve sabit kaldığını, ortamdaki tüm gazların ideal gaz özelliği gösterdiğini kabul ederek;

a) 25° ve 500 °C’de reaksiyon için **standart entalpi** (ΔH°) değerlerini hesaplayınız, tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(24 puan)**

b) 25 °C ve 500 °C’de gerçekleşecek reaksiyonlar için **K_p** değerlerini hesaplayınız, tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(28 puan)**

c) Başlangıçta sadece AB_3 bulunan kapta 500 °C’de A_2 , B_2 ve AB_3 gazları dengeye geliyor. Denge halinde B_2 gazının basıncı 3 atm ise, denge halinde **AB_3 gazının basıncını atm cinsinden hesaplayınız.** Tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(6 puan)**

c şıkkında dengeye gelen reaksiyondan tüm A_2 gazı ayrıştırılarak 5 litrelik tamamı su dolu bir kap içerisinde tamamen su içerisinde çözünüyor ve kap içerisinde kendisi ile **eşit mol miktarında (eşit derişim)** bulunan XY ile 25 °C’de;



Şeklinde reaksiyona giriyor ve dengeye ulaşıyor. Reaksiyonun **denge sabiti (K_c) 4** olarak veriliyor. Reaksiyonun ileri ve geri yönlerde 2. Mertebeden kinetiğe ve her bileşen için 1. Mertebeden kinetiğe sahip olduğu biliniyor.

d) tüm bileşenler için **denge halindeki derişimleri** hesaplayınız, tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(11 puan)**

ileri yönde giden reaksiyonun hız sabiti aşağıdaki denklem ile verilmiştir.

$$k = \frac{[AX]_{Denge}}{2t \times [XY]_{Başlangıç} \times ([XY]_{Başlangıç} - [AX]_{Denge})} \ln \frac{[AY]_t \times ([XY]_{Başlangıç} - [AX]_{Denge}) + [XY]_{Başlangıç} \times [AX]_{Denge}}{[XY]_{Başlangıç} \times ([AY]_{Denge} - [AY]_t)}$$

$[AY]_t$ t anında ortamda bulunan $[AY]$ derişimini belirtmektedir.

Bu reaksiyon için t (saniye cinsinden) vs $\ln ([AX]_{Denge} - [AY]_t)$ grafiğinin eğimi -1,5 olarak veriliyor (t , y ekseninde bulunmaktadır).

e) reaksiyonun **ileri ve geri yönde hız sabitlerini** hesaplayınız, tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(16 Puan)**

f) reaksiyonun 10. Saniyesinde **tüm girenlerin ve ürünlerin derişimini** hesaplayınız. 10. Saniyede ileri ve geri yönde reaksiyonların **hızını** hesaplayınız. Tüm işlemlerinizi gösteriniz. **(11 puan)**

g) Denge halindeki $[AX]$ derişimi için ($[AX]_{\text{denge}}$) ileri ve geri yönde ilerleyen reaksiyonların hız sabitleri (k_{ileri} ve k_{geri}) ve başlangıç A_2 derişimi ($[A_2]_{\text{başlangıç}}$) cinsinden ifade edilebilen bir denklem türetin. **(24 Puan)**

SİNAV BİTTİ
CEVAPLARINIZI KONTROL EDİNİZ